

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **06-093133**(43)Date of publication of application : **05.04.1994**

(51)Int.Cl.

**C08K 7/00
B32B 27/28
C08K 3/00
C08K 3/34
C08L 29/04
C08L101/00**(21)Application number : **05-178066**(71)Applicant : **SUMITOMO CHEM CO LTD**(22)Date of filing : **19.07.1993**(72)Inventor : **KOTANI KOZO
KAWAKITA TOSHIO
SAKATANI TAIICHI
KURODA TOSHIYA**

(30)Priority

Priority number : **04202339** Priority date : **29.07.1992** Priority country : **JP****(54) GAS-BARRIER RESIN COMPOSITION AND FILM**

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a gas-barrier resin compsn. having high gas and water vapor barrier properties or a film made from the compsn. by compounding a specific inorg. layered compd. with a resin.

CONSTITUTION: A gas-barrier resin compsn. is prepd. by compounding an inorg. layered compd. which has a particle size of 5 μ m or lower and an aspect ratio of 50-5,000, swells and cleaves in a solvent, and pref. is a swellable clay mineral (e.g. a synthetic tetrasilylic fluoromica) with a resin which is pref. a resin exhibiting strong hydrogen bonding, still pref. PVA or a polysaccharide, in a vol. ratio of the compd. to the resin of (5/95)-(90/10).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.09.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-19021

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 24.10.2001

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The film which consists of the resin constituent or it which is characterized by for particle size containing 5 micrometers or less, and an aspect ratio containing 50 or more inorganic stratified compounds [5000 or less] and resin.

[Claim 2] The film with which an inorganic stratified compound becomes a solvent from the resin constituent or it according to claim 1 which is characterized by swelling and carrying out a cleavage.

[Claim 3] The film with which an inorganic stratified compound consists of the resin constituent or it according to claim 2 which is characterized by being a clay mineral with bloating tendency.

[Claim 4] The film with which the aspect ratio of an inorganic stratified compound consists of the resin constituent or it according to claim 1, 2, or 3 which is characterized by being 200-3000.

[Claim 5] The film which becomes any 1 term of claims 1-4 characterized by the volume ratio of (an inorganic stratified compound /resin) being the range of - (5/95) (90/10) from the resin constituent of a publication, or it.

[Claim 6] The resin constituent according to claim 1 to 5 or film characterized by resin being high hydrogen bond nature resin.

[Claim 7] The resin constituent according to claim 6 or film with which the weight percent of the hydrogen bond nature machine per resin unit weight or an ionicity radical is characterized by high hydrogen bond nature resin being 50% or less 30% or more.

[Claim 8] The resin constituent according to claim 6 or film with which high hydrogen bond nature resin is characterized by being polyvinyl alcohol or polysaccharide.

[Claim 9] The manufacture approach of the film which becomes any 1 term of claims 2-10 obtained by removing a solvent from a system while an inorganic stratified compound distributes a solvent in resin or a resin solution and maintains the condition at it, where a cleavage is carried out, swelling, from the resin constituent of a publication, or it.

[Claim 10] The laminated film or layered product which has at least one layer of films of a publication in any 1 term of claims 1-7.

[Claim 11] At least one layer chosen from biaxial extension polypropylene, biaxial extension nylon, and biaxial extension polyethylene terephthalate, the laminated film which has at least one layer for the film of a publication in any 1 term of claims 1-7, or a layered product.

[Claim 12] The resin constituent according to claim 1 to 8 or film characterized by the oxygen transmittance under 31 degrees C per thickness of 1 micrometer and 61%RH being below 2 cc/m², day, and atm.

[Claim 13] The resin constituent according to claim 1 to 8 or film characterized by the oxygen transmittance under 31 degrees C per thickness of 1 micrometer and 61%RH being below 0.2 cc/m², day, and atm.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a resin constituent, a film, and a layered product excellent in gas barrier nature.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the function for which a package is asked is various, the various gas barrier property as contents protection nature is important properties which influence the shelf life of food, and the need is still larger by diversification of a circulation gestalt and a package technique, additive regulation, change of taste, etc. And gas barrier property was also the weak spot of common plastic material. As a deterioration factor of food, oxygen, light, heat, moisture, etc. are raised and oxygen is especially important as the quality of causal agents. a barrier material be an ingredient indispensable also for the means of control deterioration of food, such as gas charging and a vacuum packaging, at the same time it intercept oxygen effectively, and it be applicable to rust proofing, deodorization, and sublimation prevention, and use a barrier material in many fields, such as food, such as a confectionery bag, a bonito pack, a retort pouch, and a carbon dioxide gas drink container, cosmetics, an agricultural chemicals, and medicine, by have barrier ability, such as various kinds of gas, an organic solvent steam, an aroma, etc. but not only oxygen gas.

[0003] In the film which consists of thermoplastics, films, such as polypropylene by which especially orientation was carried out, polyester, and a polyamide, have the outstanding mechanical property, thermal resistance, transparency, etc., and are widely used as wrapping. However, since the cutoff nature of oxygen or other gases is inadequate when using these films as an object for food packing, it is easy to cause deterioration of the contents by oxidation degradation or aerobic bacteria, or an aroma component penetrates, flavor tends to be lost, or contents are ** carried out with the moisture of the external world, and various problems tend to be produced with it being as that taste worsens ***. Then, approaches, such as usually carrying out the laminating of the good membrane layer of other gas barrier nature, are taken in many cases.

[0004] Although there is a film which various small transparent plastic materials of gas barrier nature are also known from before, for example, consists of polyvinyl alcohol, an ethylene-vinylalcohol copolymer, and polyvinylidene chloride system resin, these plastics material penetrates the oxygen of extent which cannot yet be disregarded to the oxygen transmittance of most of the metal used for canning and bottling or a glass material being zero.

[0005] In addition, polyurethane resin solution 100 of 30% of concentration which there is the distributed approach of the inorganic substance of the flat gestalt to the inside of resin, for example, used 1 and 6-hexane poly KABONATO diol for ** JP,62-148532,A as the approach of a gas barrier nature manifestation Coating and the manufacture approach which dries and subsequently exfoliates from a base material are indicate on the mold-release characteristic base material in the coating liquid constituent which becomes the weight section from the mica impalpable powder 25 weight section and the dimethylformamide 60 weight section. Moreover, in ** JP,64-043554,A, it is an aspect ratio 140 at average die length of 7 micrometers to the

methanol water solution of ethylene / vinyl alcohol copolymer. A mica is added, and this is poured in into cold water, and it makes precipitate and dries [filter and], and considers as a pellet, and the method of subsequently obtaining a film is indicated. further — ** JP,3-93542,A — silyl radical content conversion polyvinyl alcohol — ** — synthetic hectorite applies the coating constituent which is 50:50 in a weight ratio on biaxial-stretching polyethylene terephthalate (OPET), and makes it dry, and the approach of heat-treating (130–150 degrees C) is indicated. However, about gas barrier nature, the film obtained in these techniques is not yet enough, and is hard to be called what can not necessarily be satisfied.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the mold goods of the gas barrier property which has a high-level gas and steam cutoff nature, and a film.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, as a result of inquiring wholeheartedly, in the film which consists of the resin constituent and it which consist of an inorganic stratified compound and resin, by enlarging the aspect ratio of an inorganic stratified compound, it found out that the remarkably excellent gas barrier nature was discovered, and resulted in this invention.

[0008] That is, this invention relates to the film which consists of the resin constituent and it which are characterized by for particle size containing 5 micrometers or less, and an aspect ratio containing 50 or more inorganic stratified compounds [5000 or less] and resin.

[0009] A unit crystal layer is the inorganic compound which is piled up mutually and has the layer structure, and especially with [particle size is 5 micrometers or less, and /an aspect ratio] 5000 [50 or more or less], the inorganic stratified compound used for this invention is not limited. About gas barrier nature, the range of 200–3000 has a more desirable aspect ratio. With [an aspect ratio] 50 [less than], the manifestation of gas barrier property is not enough, and a larger thing than 5000 is technically difficult, and, also economically, will become expensive.

Moreover, transparency depends [with fitness] more and is desirable if particle size is 3 micrometers or less. As an example of an inorganic stratified compound, it is dichalcogenate of a graphite, phosphate system derivative mold compound (phosphoric-acid zirconium system compound), and chalcogen ghost [IV group (Ti, Zr, Hf), V group (V, Nb, Ta), and VI group (Mo, W), and is expressed with a formula MX_2 . Here, X shows chalcogen (S, Se, Te).] A clay system mineral etc. can be raised.

[0010] Since true particle-size measurement in a resin constituent is very difficult, the particle size of the inorganic stratified compound used by this invention is the value calculated by dynamic light scattering among a solvent. When making it fully swell with the solvent used by dynamic light scattering, and a solvent of the same kind and making it compound with resin, it is possible that the particle size of the inorganic stratified compound in the inside of resin is close to the particle size in a solvent.

[0011] The aspect ratio (Z) of the inorganic stratified compound used by this invention is shown by the relation it is unrelated $Z=L/a$. [L is the particle size for which it asked by dynamic light scattering among a solvent, and a is the unit thickness of an inorganic stratified compound (unit thickness a is a value determined by powder X-ray diffractometry etc. by inorganic stratified compound independent measurement.)] However, in $Z=L/a$, the spacing d acquired from the powder X diffraction of a constituent exists, and the relation it is unrelated $a \leq d$ is filled. Here, it is required for the value of d-a to be size from the width of face of the resin single strand in a constituent. Although Z cannot necessarily be called true aspect ratio of the inorganic stratified compound in a resin constituent, it has validity considerably from the following reason.

[0012] The aspect ratio of the inorganic stratified compound in a resin constituent is very difficult direct measurement. It is clear that the relation between unit thickness a decided by the powder X diffraction measurement Spacing d and inorganic stratified compound independent obtained by the powder X-ray diffractometry of a constituent it is unrelated $a \leq d$ is, resin will be inserted between the layers of an inorganic stratified compound into the resin constituent if the value of d-a is more than the width of face of the resin single strand in a constituent, and the thickness of an inorganic stratified compound has therefore become unit thickness a. Moreover,

although true particle-size measurement in a resin constituent is very difficult. Considering the case where make it fully swell with the solvent used by dynamic light scattering, and a solvent of the same kind, and it is made to compound with resin. It is possible with it in a solvent that the particle size of the inorganic stratified compound in the inside of resin is quite near (however, the particle size L called for by dynamic light scattering). since it is thought that the major axis L_{max} of an inorganic stratified compound is not exceeded, it is not theoretically possible that true aspect ratio L_{max}/a is less than the definition Z of the aspect ratio in this invention. . From two points, the definition of the aspect ratio of this invention is considered [above-mentioned] to be the comparatively high thing of validity. In this invention, an aspect ratio or particle size means the aspect ratio and particle size which were defined above.

[0013] As an inorganic stratified compound which has a big aspect ratio, swelling and the inorganic stratified compound which carries out a cleavage are preferably used for a solvent. The clay mineral which has bloating tendency also in these is desirable, and a clay system mineral is classified into the type which consists of two-layer structure of having the 8th page body whorl which used aluminum, magnesium, etc. as the central metal in the upper part of the tetrahedral layer of a silica, and the type with which the tetrahedron layer of a silica consists of a three-tiered structure whose 8th page body whorl which used aluminum, magnesium, etc. as the central metal was pinched from both sides. A kaolinite group, an antigorite group, etc. can be mentioned as the former, and a smectite group, a vermiculite group, car owners, etc. can be mentioned with the number of the cations between layers as the latter. Specifically, a kaolinite, dickite, nacrite, halloysite, antigorite, a chrysotile, pyrophyllite, a montmorillonite, hectorite, a TETORASHI lyric mica, a sodium TENIO light, a muscovite, margarite, talc, a vermiculite, phlogopite, xanthophyllite, chlorite, etc. can be raised.

[0014] Although especially the solvent made to swell this inorganic stratified compound is not limited, in the case of a natural expansive clay mineral, alcohols, such as water, a methanol, ethanol, propanol, isopropanol, ethylene glycol, and a diethylene glycol, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, an acetone, etc. are mentioned, for example, and its alcohols, such as water and a methanol, are more desirable.

[0015] Although especially the resin used in this invention is not limited, polyvinyl alcohol (PVA), an ethylene-vinylalcohol copolymer (EVOH), a polyvinylidene chloride (PVDC), a polyacrylonitrile (PAN), polysaccharide, polyacrylic acid, and its ester are mentioned, for example.

[0016] The high hydrogen bond nature resin with which it is satisfied of the rate that the weight percent of the hydrogen bond nature machine per resin unit weight or an ionicity radical is 20% – 60% as a desirable example is raised. What satisfies the rate that the weight percent of the hydrogen bond nature machine per resin unit weight of high hydrogen bond nature resin or an ionicity radical is 30% – 50% as a still more desirable example is raised. As a hydrogen bond nature machine of high hydrogen bond nature resin, a hydroxyl group, the amino group, a thiol group, a carboxyl group, a sulfonic group, a phosphate group, etc. are mentioned, and a carboxylate radical, a sulfonic-acid ion radical, a phosphate anion radical, ammonium, a phosphonium radical, etc. are mentioned as an ionicity radical. As a still more desirable thing, a hydroxyl group, the amino group, a carboxyl group, a sulfonic group, a carboxylate radical, a sulfonic-acid ion radical, ammonium, etc. are mentioned among the hydrogen bond nature machine of high hydrogen bond nature resin, or an ionicity radical.

[0017] As an example, polyvinyl alcohol and a vinyl alcohol molar fraction, for example The ethylene-vinylalcohol copolymer beyond 41 mol %. A hydroxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, An amylose, an amylopectin, a pullulan, curdlan, Zhang Tan, a chitin, Polysaccharide, such as chitosan, a cellulose, a pullulan, and chitosan, polyacrylic acid, Sodium polyacrylate, Pori benzenesulfonic acid, Pori benzenesulfonic acid sodium, polyethyleneimine, the poly allylamine, its ammonium salt polyvinyl thiol, polyglycerin, etc. are mentioned.

[0018] Polyvinyl alcohol and polysaccharide are raised as a still more desirable thing of high hydrogen bond nature resin. Polyvinyl alcohol here hydrolyzes the acetic-ester part of a vinyl acetate polymer (saponification), is obtained, and serves as vinyl alcohol and a copolymer of vinyl acetate correctly. Here, 70% or more of the rate of saponification is desirable at mole

percentage, and 85% or more of especially its thing is still more desirable. Moreover, as for polymerization degree, 5000 or less [100 or more] are desirable.

[0019] Polysaccharide here is a biopolymer compounded by the condensation polymerization of various monosaccharides by the living organism, and the chemical modification thing based on them is also contained here. For example, cellulotics, such as a cellulose and a hydroxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, and a carboxymethyl cellulose, an amylose, an amylopectin, a pullulan, curdlan, Zhang Tan, a chitin, chitosan, etc. are mentioned.

[0020] Especially for the presentation ratio (volume ratio) of the inorganic stratified compound and resin which are used in this invention, although not limited, generally, the volume ratio of (an inorganic stratified compound / resin) is $5/95 - 90/10$. It is the range and a volume ratio is $5/95 - 50/50$. It is more desirable that it is the range. Moreover, when the volume fraction of an inorganic stratified compound is smaller than $5/95$, barrier property ability is not enough, and it is $90/10$. When large, film production nature is not good.

[0021] Although especially the combination approach of the constituent which consists of an inorganic stratified compound and resin is not limited, swelling and the dispersion liquid which carried out the cleavage are beforehand added for the approach excluding a solvent in the liquid in which resin was dissolved, and an inorganic stratified compound, and an inorganic stratified compound to resin after mixing swelling and the dispersion liquid which carried out the cleavage, and the approach except a solvent, the approach of carrying out heat kneading of resin and the inorganic stratified compound, etc. are mentioned, for example. It considers as the approach of obtaining an especially big aspect ratio easily, and front 2 persons are used preferably.

[0022] Moreover, especially the base material of a layered product is not limited, but common base materials, such as resin, paper, aluminum foil, wood, cloth, and a nonwoven fabric, are mentioned. As resin used as a base material, polyethylene (a low consistency, high density), Ethylene propylene rubber, an ethylene-butene copolymer, an ethylene-hexene copolymer, An ethylene-octene copolymer, polypropylene, an ethylene-vinylacetate copolymer, Polyolefine system resin, such as an ethylene-methyl methacrylate copolymer and ionomer resin, Polyester system resin, such as polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, and polyethylenenaphthalate, Nylon 6, nylon 6, 6, a meta-xylene diamine-adipic-acid condensation polymerization object, Amide system resin, such as poly methyl methacrylic imide, polymethylmethacrylate, Which acrylic resin, polystyrene, a styrene acrylonitrile copolymer, Styrene, such as a styrene-acrylonitrile-butadiene copolymer and a polyacrylonitrile, Hydrophobing cellulose system resin, such as acrylonitrile system resin, Tori cellulose acetate, and JI cellulose acetate, Halogen content resin, such as a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyvinylidene fluoride, and Teflon, Hydrogen bond nature resin, such as polyvinyl alcohol, an ethylene-vinylalcohol copolymer, and a cellulosic, Engineering-plastics system resin, such as polycarbonate resin, polysulphone resin, polyether sulphone resin, polyether ether ketone resin, polyphenylene oxide resin, polymethylene oxide resin, and liquid crystal resin, etc. is raised.

[0023] It sets to the layered product in a film gestalt in these. As an outer layer The polypropylene by which biaxial stretching was carried out, polyethylene terephthalate, the polypropylene which carried out the coat of the polyvinylidene chloride called nylon and K quart and by which biaxial stretching was carried out, Polyethylene terephthalate, nylon, etc. are arranged preferably. To a inner layer polyolefine system resin since heat-sealing nature is generally good — for example Polyethylene (a low consistency, high density), ethylene propylene rubber, An ethylene-butene copolymer, an ethylene-hexene copolymer, an ethylene-octene copolymer, polypropylene, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-methyl methacrylate copolymer, etc. are used preferably.

[0024] Especially limitation is not carried out as an approach of carrying out the laminating of the constituent of this invention to a base material. The coating approach that a base material performs spreading, desiccation, and heat treatment for the coating liquid of a constituent on a base material front face in the case of a film or a sheet, the approach of laminating a constituent film later, etc. are desirable. As the coating approach, approaches, such as the roll coating methods, such as the direct gravure method, the reverse gravure method and the micro gravure

method, the 2 roll beat coat method, and the three bottom feed reverse coat method, and the doctor knife method and the die coat method, a dip coating method, a bar coating method, and a coating method that combined these, are mentioned.

[0025] Although film thickness changes with barrier property ability made into the class and the purpose of a base material, 10 micrometers or less are desirable by desiccation thickness, and 1 more micrometer or less is more desirable (since the transparency of a layered product also doubles and has the advantage in which it is remarkable and high, in 1 micrometer or less, for the application which needs transparency, it is still more desirable.). Although there is especially no limit about a minimum, in order to acquire the effective gas barrier nature effectiveness, it is desirable that it is 1nm or more.

[0026] Moreover, on this resin constituent and a film, various additives, such as an ultraviolet ray absorbent, a coloring agent, and an antioxidant, may be mixed in the range which does not spoil the effectiveness of this invention. This invention contains the laminated film and layered product which have at least one layer of film layers described in the top.

[0027]

[Effect of the Invention] According to this invention, in the mixed stock of resin and an inorganic stratified compound, when the particle size of an inorganic stratified compound uses 5 micrometers or less and an aspect ratio uses or more 50 5000 or less thing, it becomes possible to obtain the gas barrier film which has unprecedented high-level gas cutoff nature and steam cutoff nature.

[0028] Even if it is the same resin when an inorganic stratified compound is not included as described in the example, it turns out that barrier property is extremely inferior compared with the invention in this application (for example, an example 1 and the example 1 of a comparison). Moreover, even if it is the constituent which consists of resin and an inorganic stratified compound, when an aspect ratio is about 30, it turns out that it is that in which barrier property is inferior 100 or more times compared with the example of this invention (for example, the example 3 of a comparison and an example 1). Moreover, there is change [with a big aspect ratio] in the barrier property grant effectiveness bordering on about 200, and an aspect ratio can expect the further improvement in barrier property or more by about 200.

[0029] Moreover, this invention has unimaginable high-level barrier property from the old ingredient as a resin constituent. the ethylene-vinylalcohol copolymer in which the oxygen transmittance per thickness of 1 micrometer has the oxygen barrier property which was most excellent in commercial resin under the conditions of 31 degrees C and 61%RH — 15 cc/m², day, and atm it is — to a thing, oxygen transmittance is obtained in this invention and 0.2 or less thing is obtained by two or less thing and the further excellent thing. From the resin constituent of this invention exceeding resin greatly in barrier property, and it being in the barrier property of a metal or a ceramic as Hasama Metals and inorganic materials, such as aluminum foil and glass, can be used also for the application made indispensable from a viewpoint of barrier property. It can be said to be the ingredient which smashes the common sense of an old barrier property resin constituent (about weak spots, such as metaled opacity and brittleness of a ceramic, it cannot be overemphasized that this invention which is a resin constituent is superior to them.).

[0030] As a film, as an application as wrapping of this invention, namely, bean paste, A dried bonito, confectionery, a rahmen, a hum sausage, Tetra Pak, etc. and pack boiled rice, It is used for voile and the food for retorts of Calais, a stew, etc. as a bottle Squeeze bottles, such as mayonnaise, For the application of juice, soy sauce, the source, edible oil, etc., as a tray It is further used for the cup of yogurt or a pudding, the tray of microwave oven food, etc. for an extensive application in various configurations at industrial ingredient packages of medicine, an electron, chemistry, a machine, etc., such as an infusion solution pack, a semi-conductor package, an oxidizing quality chemical package, and a precision ingredient package, etc.

[0031]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail, this invention is not limited to these.

[0032] The measuring method of various physical properties is described below.

It measured at a [oxygen transmittance] oxygen transmittance measuring device (OX-TRAN

10/50A, product made from MOCON), and the temperature of 31 degrees C (21 degrees C of gas conditioning thermostats) (relative humidity showed about 61%).

[Thickness measurement] 0.5 micrometers or more were measured with the digital thickness meter. Less than 0.5 micrometers in the case of gravimetric analysis (the gravimetry value of the film of fixed area was $\frac{1}{2}$ (ed) in the area, and it $\frac{1}{2}$ (ed) by constituent specific gravity further.) or the constituent of this invention, and the layered product of a base material etc., it was based on the elemental-analysis method (the specific inorganic elemental-analysis value (constituent layer origin) and the inorganic stratified compound of a layered product method of asking for the resin constituent layer of this invention, and the ratio of a base material from the ratio of an independent specific element molar fraction).

It measured on condition that a [particle-size measurement] ultrafine particle grading-analysis meter (BI-90, product made from BURUKKUEBUN), the temperature of 25 degrees C, and aqueous intermediation. The diameter of a core for which it asked from the photon correlation method by dynamic light scattering was made into particle size L.

The diffractometry by the powder method of an inorganic stratified compound independent and a resin constituent was performed using [aspect ratio count] X-ray diffractometer (XD-5A, Shimadzu Make). This searched for the spacing (unit thickness) a of an inorganic stratified compound, and it checked that there was a part into which the spacing of an inorganic stratified compound has spread from the diffractometry of a resin constituent further. It was with the particle size L for which it asked by the above-mentioned approach, and the formula of $Z = \frac{L}{a}$ determined aspect ratio Z.

[0033] [Example 1] Synthetic mica (TETORASHI lyric mica (Na-Ts); Topy Industries, Ltd. make) is distributed so that it may become ion exchange water (below 0.7microS/cm) with 0.65wt(s)%, and let this be inorganic stratified compound dispersion liquid (A liquid). a value with which the particle size of the synthetic mica (NA-TS) concerned is obtained from 977nm and a powder X diffraction is 0.9557nm, and aspect ratio Z is 1043. Moreover, polyvinyl alcohol (whenever [PVA210; Kuraray Co., Ltd. make and saponification]; 88.5% polymerization degree 1000) is dissolved in ion exchange water (0.7micro less thanS/cm) so that it may become 0.325wt(s)%, and let this be a resin solution (B liquid). A liquid and B liquid — each formed element ratio (volume ratio) — inorganic — stratified — it mixed so that it might be set to a compound / resin = 3/7, and this was made into coating liquid. Presentation liquid was applied on this substrate film by having used as the substrate that in which the triacetyl cellulose (TAC) film (FUJITAKKU; Fuji Photo Film make) with a thickness of 76 micrometers carried out surface saponification processing, and the gas barrier property film was obtained by making it dry at a room temperature. The desiccation thickness of the coating layer concerned was 0.87 micrometers. The oxygen transmittance in 31 degrees C of this laminated film and 61%RH was 0.092 cc/m² / day. It is desiccation coating thickness 1.0 about this. If it converts into mum, the oxygen transmittance in 31 degrees C and 61%RH is 0.08 cc/m² / day. It became and excelled in gas barrier property.

[0034] [Example 2] Except having made the resin of B liquid into hydroxyethyl cellulose (Wako Pure Chem Make), the gas barrier property film was obtained like the example 1, and the oxygen transmittance trial was performed. The result was excellent in gas barrier property as shown in the 1st table.

[0035] [an example 3] — except having used the direct gravure coating machine (multi-coating-machine M — [by 200; Hirano theque seed] direct gravure coating method: — 1.7m a part for /and drying temperature of 80 degrees C in coating rate, and 4 times two coats) for coating and desiccation, the gas barrier property film was obtained like the example 1, and the oxygen transmittance trial was performed. The result was excellent in gas barrier property as shown in the 1st table.

[0036] [an example 4] — coating and desiccation — a direct gravure coating machine (multi-coating-machine M — [by 200; Hirano theque seed] direct gravure coating method: — 1.7m a part for /and drying temperature of 80 degrees C in coating rate, and 4 times two coats) — using — as base material resin Except having used the biaxial-stretching polystyrene (OPS) film (25 micrometers in thickness, TYPE (TH) CO by Asahi Chemical Co., Ltd., corona treatment), the

gas barrier property film was obtained like the example 1, and the oxygen transmittance trial was performed. The result was excellent in gas barrier property as shown in the 1st table.

[0037] [Example 1 of a comparison] Not using inorganic stratified compound dispersion liquid (A liquid), polyvinyl alcohol (whenever [PVA210; Kuraray Co., Ltd. make and saponification]; 88.5% polymerization degree 1000) was dissolved so that it might become 1wt% at ion exchange water (0.7micro less than S/(cm)), except having made this into the resin solution (B liquid), the film was obtained like the example 1 and the oxygen transmittance trial was performed. The result was inferior to gas barrier property as shown in the 1st table.

[0038] [Example 2 of a comparison] Not using inorganic stratified compound dispersion liquid (A liquid), hydroxyethyl cellulose (HEC; product made from the Wako Pure Chem industry) was dissolved so that it might become 2wt(s)% at ion exchange water (0.7micro less than S/(cm)), except having made this into the resin solution (B liquid), the film was obtained like the example 1 and the oxygen transmittance trial was performed. as the result having been shown in the 1st table — gas barrier property — having been inferior .

[0039] [Example 3 of a comparison] It is synthetic hectorite (RAPONAITO XLG made from Japanese Silica Industry; the particle size of 35nm, a value about 1nm (a diffraction peak is broadcloth)) as A liquid. Except having used what dissolved polyvinyl alcohol (whenever [PVA210; Kuraray Co., Ltd. make and saponification]; 88.5% polymerization degree 1000) in ion exchange water (below 0.7microS/(cm)) as what distributed about 35 so that it might become aspect ratio ion exchange water (0.7micro less than S/(cm)) with 2wt(s)% and B liquid so that it might become 1wt%, the film was obtained like the example 1 and the oxygen transmittance trial was performed. as the result having been shown in the 1st table — gas barrier property — having been inferior .

[0040] [Example 4 of a comparison] Although the film was produced like the example 1 except not using a resin solution (B liquid), it was what the powder of synthetic mica exfoliates from a laminated film, and whose a blemish is conspicuous on a film front face, and is inferior to film production nature.

[0041] [Example 5 of a comparison] In the triacetyl cellulose (TAC) film (thickness 76micrometer; FUJITAKKU; Fuji Photo Film make), gas barrier property is remarkable and the oxygen transmittance in 61%RH was inferior as it was shown in the 1st table.

[0042] [Example 6 of a comparison] In the biaxial-stretching polystyrene (OPS) film (25 micrometers in thickness,;TYPE (TH) CO by Asahi Chemical Co., Ltd., corona treatment), gas barrier property is remarkable and the oxygen transmittance in 31 degrees C of a film and 61%RH was inferior as it was shown in the 1st table.

[0043] [Examples 5-17] The oxygen transmittance of the film which comes to produce a film was measured with the configuration which showed the ratio of an inorganic stratified compound, resin, a base material, an inorganic stratified compound, and resin in the 2nd table, respectively. The film production approach produced coating liquid (A liquid and B liquid concentration are two wt(s)each %) by the approach of an example 1, and applied and produced it to the base material by the gravure coating machine (the test coating machine NCR 3-230, CAG150, CR3; Yasui Seiki [Co.] make: 1-3m 60-degree-C (inlet-port end element) a part for /, drying temperature of 100 degrees C (outlet side heater) in a micro gravure coating method and coating rate). The result showed the gas barrier property which was excellent as the 2nd table.

[0044] [Examples 7-14 of a comparison] Oxygen transmittance the film which comes to produce a film with the configuration which showed the ratio of an inorganic stratified compound, resin, a base material, an inorganic stratified compound, and resin in the 2nd table, respectively like examples 5-17, or base material independent was measured. a result — the passage of the 2nd table — gas barrier property — having been inferior .

[0045]

[Table 1]

第1表

	基材	組成物配合・構成				透気透過度 (cc/m ² ·day·atm)			備考 (外観など)
		樹脂種類 B	無機層状 化合物の 種類 A	体積比 B/A	膜厚 (nm)	測定条件	測定値	厚み1μm 換算値	
実施例1	TAC76	PVA210	NaTs	7/3	870	31℃,61%RH	0.092	0.08	
実施例2	TAC76	HEC	NaTs	7/3	10000	31℃,61%RH	0.185	1.85	
実施例3	TAC76	PVA210	NaTs	7/3	28.4	31℃,61%RH	5.94	0.16	
実施例4	OPS25	PVA210	NaTs	7/3	24.3	31℃,61%RH	2.13	0.05	
比較例1	TAC76	PVA210	なし	10/0	2000	31℃,61%RH	240.6	481.2	
比較例2	TAC76	HEC	なし	10/0	10000	31℃,61%RH	1829	18290	
比較例3	TAC76	PVA210	NaTs	7/3	3200	31℃,61%RH	4.72	15.1	
比較例4	TAC76	なし	NaTs	0/10	---	31℃,61%RH	---	---	製膜性不可
比較例5	TAC76	なし	なし	---	---	31℃,61%RH	833.3	---	基材フィルム
比較例6	OPS25	なし	なし	---	---	31℃,61%RH	10284	---	基材フィルム

[0046]

[Table 2]

第 2 表

	基材	組成物配合・構成				透気透過度 (cc/m ² ·day·atm)		
		樹脂種類	無機層状 化合物の 種類	体積比	膜厚 (nm)	測定条件	測定値	厚み1μm 換算値
実施例 5	OPET25	PVA117H	クニト [®] 7F	8/1	348	31℃, 81%RH	0.17	0.06
実施例 6	OPET25	PVA117H	クニト [®] 7F	8/2	554	31℃, 81%RH	0.05	0.027
実施例 7	OPET25	PVA117H	クニト [®] 7F	7/3	587	31℃, 81%RH	<0.05	<0.029
実施例 8	OPET25	PVA117H	クニト [®] 7F	5/5	594	31℃, 81%RH	0.05	0.029
実施例 9	OPET25	PVA110	スチロ [®] 8A	7/3	440	23℃, 78%RH	2.88	1.26
実施例 10	OPET25	PVA110	NaTs	7/3	120	23℃, 78%RH	0.92	0.11
実施例 11	OPET12	PVA103	スチロ [®] 8A	8/2	375	31℃, 81%RH	1.32	0.495
実施例 12	OPET12	PVA103	クニト [®] 7F	8/2	335	31℃, 81%RH	0.20	0.067
実施例 13	OPET12	PVA124	クニト [®] 7F	8/2	525	31℃, 81%RH	0.24	0.13
実施例 14	ONy15	PVA117H	クニト [®] 7F	7/3	789	31℃, 81%RH	<0.05	<0.038
実施例 15	OPP20	PVA117H	クニト [®] 7F	8/2	188	31℃, 81%RH	0.33	0.06
実施例 16	OPP20	PVA117H	クニト [®] 7F	8/2	506	31℃, 81%RH	0.06	0.03
実施例 17	OPP20	PVA117H	クニト [®] 7F	8/2	506	24℃, 94.5%RH	0.16	0.08

[0047]

[Table 3]

第2表の2

	基材	組成物配合・構成				酸素透過速度 (cc/m ² ·day·atm)			備考 (外観など)
		樹脂種類 B	無機層状 化合物の 種類 A	体積比 B/A	厚さ (nm)	測定条件	測定値	厚み1μm 換算値	
比較例7	OPET12	PVA103	ナリ	B/2	362	31℃, 81%RH	4.48	9.62	
比較例8	OPET12	PVA124	なし	なし	1104	31℃, 61%RH	2.12	2.34	
比較例9	OPET25	PVA110	なし	なし	520	23℃, 78%RH	11.69	6.07	
比較例10	ONy15	PVA117H	なし	なし	1450	31℃, 61%RH	2.74	3.97	
比較例11	OPET12	なし	なし	なし	---	31℃, 61%RH	155.6	---	基材フィルム
比較例12	OPET25	なし	なし	なし	---	31℃, 61%RH	74.7	---	基材フィルム
比較例13	ONy15	なし	なし	なし	---	31℃, 61%RH	50.6	---	基材フィルム
比較例14	OPP20	なし	なし	なし	---	20℃, 68%RH	1500	---	基材フィルム

[0048] Base material TAC 76 (1): A triacetyl cellulose (trade-name FUJITAKKU clearance: Fuji Photo Film make) surface saponification article, 76 micrometers of thickness.

(2) An OPS25.2 shaft extension polystyrene (trade-name SUTAIRO film (TH) CO: product made from Asahi Chemical) one side corona treatment article, 25 micrometers of thickness.

(3) An OPET25.2 shaft extension polyethylene terephthalate (trade-name lumiler: product made from Toray Industries) one side corona treatment article, 25 micrometers of thickness.

(4) An OPET12.2 shaft extension polyethylene terephthalate (trade-name lumiler: product made from Toray Industries) one side corona treatment article, 12 micrometers of thickness.

(5) An ONy15.2 shaft extension nylon (trade-name emblem ON: product made from Unitika) one side corona treatment article, 15 micrometers of thickness.

(6) An OPP20.2 shaft extension polypropylene (trade-name pi-wren film-OT: product made from Toyobo) one side corona treatment article, 20 micrometers of thickness.

[0049] Resin (1) PVA210: It is 88.5-mol % and polymerization degree 1000 whenever [polyvinyl alcohol (trade-name poval 210: Kuraray make) saponification].

(2) HEC : hydroxyethyl cellulose (Wako Pure Chem make)

(3) PVA117H : it is 99.6-mol % and polymerization degree 1700 whenever [polyvinyl alcohol (trade-name poval 117H: Kuraray make) saponification].

(4) PVA110 : they are 98.5% and polymerization degree 1000 whenever [polyvinyl alcohol (trade-name poval 110: Kuraray make) saponification].

(5) PVA103 : they are 98.5% and polymerization degree 300 whenever [polyvinyl alcohol (trade-name poval 103: Kuraray make) saponification].

(6) PVA124 : they are 98.5% and polymerization degree 2400 whenever [polyvinyl alcohol (trade-name poval 124: Kuraray make) saponification].

[0050] Inorganic stratified compound NaTs (1): The synthetic TETORASHI lyric fluoride mica (trade name NaTs: product made from Topy Industries) particle size of 977nm, a value of 0.9557nm, an aspect ratio 1043.

(2) RAPONAITO : a synthetic hectorite (trade-name RAPONAITO XLG: product made from Japanese silica industrial) particle size of 35nm, 1nm (diffraction peak broadcloth) of a value abbreviation, an aspect ratio 35 [about].

(3) KUNIPIAF : the high grade montmorillonite (trade-name KUNIPIAF: Kunimine Industries make) particle size of 560nm, a value of 1.2156nm, an aspect ratio 461.

(4) Smecton SA : a synthetic saponite (trade-name smecton SA: Kunimine Industries make) particle size of 108nm, 1nm (diffraction peak broadcloth) of a value abbreviation, an aspect ratio 108 [about].

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-93133

(43)公開日 平成6年(1994)4月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 7/00	K C J	7242-4 J		
B 3 2 B 27/28	1 0 2	6122-4 F		
C 0 8 K 3/00	K A A	7242-4 J		
3/34	K A H	7242-4 J		
C 0 8 L 29/04	L G M	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数13(全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-178066	(71)出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成5年(1993)7月19日	(72)発明者	児谷 晃造 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-202339	(72)発明者	川北 敏夫 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
(32)優先日	平4(1992)7月29日	(72)発明者	阪谷 泰一 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガスバリア性樹脂組成物およびフィルム

(57)【要約】

【目的】ハイレベルの気体、水蒸気遮断性を有するガスバリアフィルムを提供することを目的とする。

【構成】 粒径が5 μ m以下、アスペクト比が50以上5000以下の無機層状化合物と樹脂を含む樹脂組成物およびフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】粒径が $5\mu\text{m}$ 以下、アスペクト比が50以上5000以下の無機層状化合物と樹脂を含むことを特徴とする樹脂組成物またはそれよりなるフィルム。

【請求項2】無機層状化合物が、溶媒に膨潤・へき開することを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物またはそれよりなるフィルム。

【請求項3】無機層状化合物が、膨潤性をもつ粘土鉱物であることを特徴とする請求項2記載の樹脂組成物またはそれよりなるフィルム。

【請求項4】無機層状化合物のアスペクト比が、200～3000であることを特徴とする請求項1、2または3に記載の樹脂組成物またはそれよりなるフィルム。

【請求項5】（無機層状化合物／樹脂）の体積比が（5／95）～（90／10）の範囲であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物またはそれよりなるフィルム。

【請求項6】樹脂が高水素結合性樹脂であることを特徴とする請求項1～5に記載の樹脂組成物またはフィルム。

【請求項7】高水素結合性樹脂が、樹脂単位重量当りの水素結合性基またはイオン性基の重量百分率が30％以上50％以下であることを特徴とする請求項6に記載の樹脂組成物またはフィルム。

【請求項8】高水素結合性樹脂が、ポリビニルアルコールまたは多糖類であることを特徴とする請求項6に記載の樹脂組成物またはフィルム。

【請求項9】無機層状化合物が溶媒に膨潤・へき開した状態で、樹脂または樹脂溶液中に分散させ、その状態を保ちながら、溶媒を系から除去することにより得られる請求項2～10のいずれか1項に記載の樹脂組成物またはそれよりなるフィルムの製造方法。

【請求項10】請求項1～7のいずれか1項に記載のフィルムを少なくとも1層有する積層フィルムまたは積層体。

【請求項11】2軸延伸ポリプロピレン、2軸延伸ナイロン、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートから選ばれる少なくとも1層と、請求項1～7のいずれか1項に記載のフィルムを少なくとも1層とを有する積層フィルムまたは積層体。

【請求項12】厚み $1\mu\text{m}$ 当りの 31°C 、 $61\%\text{RH}$ 下での酸素透過度が $2\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることを特徴とする請求項1～8に記載の樹脂組成物またはフィルム。

【請求項13】厚み $1\mu\text{m}$ 当りの 31°C 、 $61\%\text{RH}$ 下での酸素透過度が $0.2\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることを特徴とする請求項1～8に記載の樹脂組成物またはフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガスバリアー性に優れた樹脂組成物、フィルムおよび積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】包装に求められる機能は多岐にわたるが、内容物保護性としての各種ガスバリアー性は食品の保存性を左右する大切な性質であり、流通形態、包装技術の多様化、添加物規制、嗜好の変化などにより、その必要性はますます大きくなっている。そして、ガスバリアー性は一般プラスチック材料の弱点でもあった。食品の変質要因としては、酸素、光、熱、水分等があげられ、とりわけ酸素はその起因物質として重要である。バリア材は酸素を有効に遮断すると同時にガス充填や真空包装などの食品の変質を制御する手段にとってもなくてはならない材料であり、酸素ガスだけでなく各種のガス、有機溶剤蒸気、香気などのバリア機能を有することにより、防錆、防臭、昇華防止に利用でき、菓子袋、カツオパック、レトルトパウチ、炭酸ガス飲料容器等の食品、化粧品、農業、医療等の多くの分野で利用されている。

【0003】熱可塑性樹脂よりなるフィルムの中で、特に配向されたポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド等のフィルムは、優れた力学的性質や、耐熱性、透明性などを有し広く包装材料として用いられている。しかし、これらのフィルムを食品包装用として用いる場合には、酸素やその他の気体の遮断性が不十分であるため、酸化劣化や好気性微生物による内容物の変質を招き易かったり、香気成分が透過してしまい、風味が失われたり、外界の水分で内容物が湿らされて口当たりが悪くなったり、と種々の問題を生じがちである。そこで通常は他のガスバリアー性の良い膜層を積層するなどの方法がとられている場合が多い。

【0004】従来より、ガスバリアー性の小さい透明プラスチック素材も種々知られており、例えば、ポリビニルアルコールやエチレンビニルアルコール共重合体およびポリ塩化ビニリデン系樹脂からなるフィルム等があるものの、缶詰、瓶詰に用いられる金属やガラス素材は酸素透過度がほとんど零であるのに対して、これらプラスチック素材は未だ無視できない程度の酸素を透過するものである。

【0005】そのほか、ガスバリアー性発現の方法として、樹脂中への扁平形態の無機物の分散方法があり、例えば、①特開昭62-148532号公報には、1、6-ヘキサンポリカーボナートジオールを用いた濃度30%のポリウレタン樹脂溶液100重量部にマイカ微粉末25重量部、ジメチルホルムアミド60重量部よりなる塗工液組成物を離型性基材上に塗工、乾燥し、次いで基材上から剥離する製造方法が記載されている。また、②特開昭64-043554号公報には、エチレン／ビニルアルコール共重合体のメタノール水溶液に、平均長さ $7\mu\text{m}$ で、アスペクト比140のマイカを添加し、これを冷水中

に注入して沈殿させ、濾過、乾燥し、ペレットとし、次いでフィルムを得る方法が記載されている。さらに③特開平3-93542号公報には、シリル基含有変成ポリビニルアルコールと合成ヘクトライトとが重量比で50:50である塗工組成物を、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート(OPE T)上に塗布し、乾燥させ、熱処理(130~150℃)する方法が記載されている。しかし、これら技術において得られるフィルムは、ガスバリアー性について、未だ充分なものではなく、必ずしも満足できるものとは言いがたい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ハイレベルの気体、水蒸気遮断性を有するガスバリアー性の成形成品、フィルムを提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため鋭意検討した結果、無機層状化合物と樹脂からなる樹脂組成物およびそれからなるフィルムにおいて、無機層状化合物のアスペクト比を大きくすることにより著しく優れたガスバリアー性が発現されることを見だし、本発明に至った。

【0008】すなわち本発明は、粒径が5μm以下、アスペクト比が50以上5000以下の無機層状化合物と樹脂を含むことを特徴とする樹脂組成物およびそれよりなるフィルムに関するものである。

【0009】本発明に用いられる無機層状化合物とは、単位結晶層が互いに積み重なって層状構造を有している無機化合物であり、粒径が5μm以下、アスペクト比が50以上5000以下であるものならば特に限定されない。ガスバリアー性に関しては、アスペクト比が200~3000の範囲がより好ましい。アスペクト比が50未満であればガスバリアー性の発現が十分でなく、500より大きいものは技術的に難しく、経済的にも高価なものとなる。また、粒径が3μm以下であれば透明性が、より良好となりより好ましい。無機層状化合物の具体例としては、グラファイト、リン酸塩系誘導体化合物(リン酸ジルコニウム系化合物)、カルコゲン化物(IV族(Ti, Zr, Hf)、V族(V, Nb, Ta)およびVI族(Mo, W)のジカルコゲン化物であり、式MX₂で表わされる。ここで、Xはカルコゲン(S, Se, Te)を示す。)、粘土系鉱物などをあげることができる。

【0010】樹脂組成物中での真の粒径測定はきわめて困難であるので、本発明で用いられる無機層状化合物の粒径は、溶媒中、動的光散乱法により求めた値である。動的光散乱法で用いた溶媒と同種の溶媒で十分に膨潤させて樹脂に複合させる場合、樹脂中での無機層状化合物の粒径は、溶媒中の粒径に近いと考えることができる。

【0011】本発明で用いられる無機層状化合物のアスペクト比(Z)とは、 $Z = L/a$ なる関係で示される。

〔Lは、溶媒中、動的光散乱法により求めた粒径であり、aは、無機層状化合物の単位厚みである(単位厚みaは、粉末X線回折法などによって無機層状化合物単独の測定で決められる値である。〕〕。但し、 $Z = L/a$ に於いて、組成物の粉末X線回折から得られた面間隔dが存在し、 $a < d$ なる関係を満たす。ここで、 $d - a$ の値が組成物中の樹脂1本鎖の幅より大であることが必要である。Zは、樹脂組成物中の無機層状化合物の真のアスペクト比とは必ずしもいえないが、下記の理由から、かなり妥当性のあるものである。

【0012】樹脂組成物中の無機層状化合物のアスペクト比は直接測定がきわめて困難である。組成物の粉末X線回折法で得られた面間隔d、と無機層状化合物単独の粉末X線回折測定で決められる単位厚みaの間に $a < d$ なる関係があり、 $d - a$ の値が組成物中の樹脂1本鎖の幅以上であれば、樹脂組成物中において、無機層状化合物の層間に樹脂が挿入されていることになり、よって無機層状化合物の厚みは単位厚みaとなっていることは明らかである。また、樹脂組成物中での真の粒径測定はきわめて困難であるが、動的光散乱法で用いた溶媒と同種の溶媒で十分に膨潤させて樹脂に複合させる場合を考えれば、樹脂中での無機層状化合物の粒径は溶媒中のそれとかなり近いと考えることができる(但し、動的光散乱法で求められる粒径Lは、無機層状化合物の長径 L_{max} を越えることはないと考えられるから、真のアスペクト比 L_{max}/a は、本発明でのアスペクト比の定義Zを下回ることは理論的には有り得ない。)。上記2点から、本発明のアスペクト比の定義は妥当性の比較的高いものと考えられる。本発明において、アスペクト比または粒径とは、上記で定義したアスペクト比、粒径を意味するものである。

【0013】大きなアスペクト比を有する無機層状化合物としては、溶媒に膨潤・へき開する無機層状化合物が好ましく用いられる。これらの中でも膨潤性を持つ粘土鉱物が好ましく、粘土系鉱物はシリカの四面体層の上部に、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属にした8面体層を有する2層構造よりなるタイプと、シリカの4面体層が、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属にした8面体層を両側から挟んだ3層構造よりなるタイプに分類される。前者としてはカオリナイト族、アンチゴライト族等を挙げることができ、後者としては層間カチオンの数によってスメクタイト族、バーミキュライト族、マイカ族等を挙げることができる。具体的には、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフィライト、モンモリロナイト、ヘクトライト、テトラシリリクマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、マーガライト、タルク、バーミキュライト、金雲母、ザンソフィライト、緑泥石等をあげることができる。

【0014】本無機層状化合物を膨潤させる溶媒は、特

に限定されないが、例えば天然の膨潤性粘土鉱物の場合、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン等が挙げられ、水やメタノール等のアルコール類がより好ましい。

【0015】本発明において用いられる樹脂は、特に限定されないが、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、ポリアクリロニトリル(PAN)、多糖類、ポリアクリル酸およびそのエステル類などが挙げられる。

【0016】好ましい例としては、樹脂単位重量当りの水素結合性基またはイオン性基の重量百分率が20%~60%の割合を満足する高水素結合性樹脂があげられる。さらに好ましい例としては、高水素結合性樹脂の樹脂単位重量当りの水素結合性基またはイオン性基の重量百分率が30%~50%の割合を満足するものがあげられる。高水素結合性樹脂の水素結合性基としては水酸基、アミノ基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、燐酸基、などが挙げられ、イオン性基としてはカルボキシレート基、スルホン酸イオン基、燐酸イオン基、アンモニウム基、ホスホニウム基などが挙げられる。高水素結合性樹脂の水素結合性基またはイオン性基のうち、さらに好ましいものとしては、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、カルボキシレート基、スルホン酸イオン基、アンモニウム基、などが挙げられる。

【0017】具体例としては、例えば、ポリビニルアルコール、ビニルアルコール分率が41モル%以上のエチレン-ビニルアルコール共重合体、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アミロース、アミロベクチン、ブルラン、カードラン、ザンタン、キチン、キトサン、セルロース、ブルラン、キトサンなどのような多糖類、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリベンゼンスルホン酸、ポリベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、そのアンモニウム塩ポリビニルチオール、ポリグリセリン、などが挙げられる。

【0018】高水素結合性樹脂のさらに好ましいものとしては、ポリビニルアルコール、多糖類があげられる。ここでいうポリビニルアルコールとは、酢酸ビニル重合体の酢酸エステル部分を加水分解(けん化)して得られるものであり、正確にはビニルアルコールと酢酸ビニルの共重合体となったものである。ここで、けん化の割合はモル百分率で70%以上が好ましく、特に85%以上のものがさらに好ましい。また、重合度は100以上5000以下が好ましい。

【0019】ここでいう多糖類とは、種々の単糖類の縮

重合によって生体系で合成される生体高分子であり、ここではそれらをもとに化学修飾したものも含まれる。たとえば、セルロースおよびヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、アミロース、アミロベクチン、ブルラン、カードラン、ザンタン、キチン、キトサン、などが挙げられる。

【0020】本発明において用いられる無機層状化合物と樹脂との組成比(体積比)は、特に限定されないが、一般的には、(無機層状化合物/樹脂)の体積比が5/95~90/10の範囲であり、体積比が5/95~50/50の範囲であることがより好ましい。また、無機層状化合物の体積分率が5/95より小さい場合には、バリア性能が十分でなく、90/10より大きい場合には製膜性が良好ではない。

【0021】無機層状化合物と樹脂よりなる組成物の配合方法は、特に限定されないが、例えば、樹脂を溶解させた液と、無機層状化合物を予め膨潤・へき開させた分散液とを混合後、溶媒を除く方法、無機層状化合物を膨潤・へき開させた分散液を樹脂に添加し、溶媒を除く方法、また樹脂と無機層状化合物を熱混練する方法、などが挙げられる。とりわけ大きなアスペクト比を容易に得る方法として前二者が好ましく用いられる。

【0022】また、積層体の基材は、特に限定されず、樹脂、紙、アルミ箔、木材、布、不織布などの一般的な基材が挙げられる。基材として用いられる樹脂としては、ポリエチレン(低密度、高密度)、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、アイオノマー樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、ナイロン-6、ナイロン-6,6、メタキシレンジアミン-アジピン酸縮重合体、ポリメチルメタクリルイミドなどのアミド系樹脂、ポリメチルメタクリレート、などのアクリル系樹脂、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリアクリロニトリルなどのスチレン、アクリロニトリル系樹脂、トリ酢酸セルロース、ジ酢酸セルロースなどの疎水化セルロース系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、テフロンなどのハロゲン含有樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、セルロース誘導体などの水素結合性樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリメチレンオキシド樹脂、液晶樹脂などのエンジニアリングプラスチック系樹脂などがあげられる。

【0023】これらの中でフィルム形態での積層体に於

いて、外層としては、二軸延伸されたポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンやKコートと呼ばれるポリ塩化ビニリデンをコートした二軸延伸されたポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが好ましく配され、内層には、一般にヒートシール性が良好であることから、ポリオレフィン系樹脂、たとえば、ポリエチレン（低密度、高密度）、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体などが好ましく用いられる。

【0024】基材に本発明の組成物を積層する方法としては、特に限定はされない。基材がたとえばフィルムやシートの場合には、組成物の塗工液を基材表面に塗布、乾燥、熱処理を行うコーティング方法や、組成物フィルムを後からラミネートする方法などが好ましい。コーティング方法としては、ダイレクトグラビア法やリバースグラビア法及びマイクログラビア法、2本ロールビートコート法、ボトムフィード3本リバースコート法等のロールコーティング法、及びドクターナイフ法やダイコート法、ディップコート法、パーコーティング法やこれらを組み合わせたコーティング法などの方法が挙げられる。

【0025】塗膜厚は、基材の種類および目的とするバリア性能により異なるが、乾燥厚みで10 μ m以下が好ましく、さらに1 μ m以下がより好ましい（1 μ m以下では積層体の透明性が著しく高いという長所も合わせもつため、透明性の必要な用途にはさらに好ましい。）。下限については特に制限はないが、効果的なガスバリア性効果を得るためには1nm以上であることが好ましい。

【0026】また、本発明の効果を損なわない範囲で、本樹脂組成物およびフィルムには、紫外線吸収剤、着色剤、酸化防止剤等のさまざまな添加剤を混合してもよい。本発明は、上で述べたフィルム層を少なくとも1層有する積層フィルム、積層体を含むものである。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、樹脂および無機層状化合物の混合系において、無機層状化合物の粒径が5 μ m以下、アスペクト比が50以上5000以下のものを用いることにより、これまでにないハイレベルの気体遮断性、水蒸気遮断性を有するガスバリアフィルムを得ることが可能となる。

【0028】実施例に記したように、無機層状化合物を含まない場合は同じ樹脂であっても、バリア性は本発明に比べ極めて劣っていることがわかる（例えば、実施例1と比較例1）。また、樹脂および無機層状化合物からなる組成物であっても、アスペクト比が約30の場合

るものであることがわかる（例えば、比較例3と実施例1）。またアスペクト比が200程度を境にバリア性付与効果に大きな変化があり、アスペクト比が、約200以上ではさらなるバリア性向上が期待できるのである。

【0029】また、本発明は樹脂組成物としては、これまでの材料からは想像できないハイレベルのバリア性を有している。厚み1 μ m当りの酸素透過度が31 $^{\circ}$ C、61%RHの条件下で、市販の樹脂で最も優れた酸素バリア性を持つエチレン-ビニルアルコール共重合体ですら15cc/m²·day·atmであるのに対し、本発明では、酸素透過度が2以下のものや、さらに優れたものでは0.2以下のものが得られる。本発明の樹脂組成物は、バリア性において、樹脂を大きく越え、金属やセラミックのバリア性に迫っていることから、バリア性の観点からアルミ箔やガラスなどの金属や無機材料を必須としている用途にも用いることができ、これまでのバリア性樹脂組成物の常識を打ち破る材料とすることができる（金属の不透明性やセラミックの脆さなどの弱点については、樹脂組成物である本発明がそれらより優れていることは言うまでもない。）。

【0030】すなわち、本発明の包装材料としての用途として、フィルムとしては味噌、鰹節、菓子、ラーメン、ハム・ソーセージ、テトラパックなどや、パックごはん、カレー、シチューなどなどのボイルやレトルト用食品に用いられ、ボトルとしてはマヨネーズなどのスクイズボトル、ジュース、醤油、ソース、食用油、などの用途に、トレイとしては、ヨーグルトやプリンのカップ、電子レンジ食品のトレイ、などに、さらには輸液パック、半導体包装、酸化性薬品包装、精密材料包装など医療、電子、化学、機械などの産業材料包装などに、様々な形状で広範な用途に用いられるものである。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0032】各種物性の測定方法を以下に記す。

【酸素透過度】酸素透過度測定装置（OX-TRAN 10/50A、MOCON社製）、温度31 $^{\circ}$ C（調湿恒温槽21 $^{\circ}$ C）で測定した（相対湿度は約61%を示した）。

【厚み測定】0.5 μ m以上はデジタル厚み計により測定した。0.5 μ m未満は重量分析法（一定面積のフィルムの重量測定値をその面積で除し、さらに組成物比重で除した。）または、本発明の組成物と基材の積層体の場合などは、元素分析法（積層体の特定無機元素分析値（組成物層由来）と無機層状化合物単独の特定元素分率の比から本発明の樹脂組成物層と基材の比を求める方法）によった。

【粒径測定】超微粒子粒度分析計（BI-90、ブルックヘブン社製）、温度25 $^{\circ}$ C、水浴媒の条件で測定した。動的光散乱法による光子相関法から求めた中心径を粒径 L とした。

〔アスペクト比計算〕X線回折装置(XD-5A、(株)島津製作所製)を用い、無機層状化合物単独と樹脂組成物の粉末法による回折測定を行った。これにより無機層状化合物の面間隔(単位厚み) a を求め、さらに樹脂組成物の回折測定から、無機層状化合物の面間隔が広がっている部分があることを確認した。上述の方法で求めた粒径 L をもちいて、アスペクト比 Z は、 $Z = L/a$ の式により決定した。

【0033】〔実施例1〕合成マイカ(テトラシリリクマイカ(Na-Ts); トビー工業(株)製)をイオン交換水(0.7μS/cm以下)に0.65wt%となるように分散させ、これを無機層状化合物分散液(A液)とする。当該合成マイカ(NA-TS)の粒径は977nm、粉末X線回折から得られる a 値は0.9557nmであり、アスペクト比 Z は1043である。また、ポリビニルアルコール(PVA210; (株)クラレ製、ケン化度;88.5%、重合度1000)をイオン交換水(0.7μS/cm以下)に0.325wt%となるように溶解させこれを樹脂溶液(B液)とする。A液とB液とをそれぞれの固形成分比(体積比)が無機層状化合物/樹脂=3/7となるように混合し、これを塗工液とした。厚さ76μmのトリアセチルセルロース(TAC)フィルム(フジタック; 富士写真フィルム(株)製)の表面ケン化処理したものを基板として、この基板フィルム上に組成液を塗布し、室温で乾燥させることによりガスバリア性フィルムを得た。当該塗工層の乾燥厚みは0.87μmであった。この積層フィルムの31℃、61%RHにおける酸素透過度は、0.092cc/m²/dayであった。これを乾燥塗工厚み1.0μmに換算すると、31℃、61%RHにおける酸素透過度は、0.08cc/m²/dayとなり、ガスバリア性に優れたものであった。

【0034】〔実施例2〕B液の樹脂をヒドロキシエチルセルロース((株)和光純薬製)とした以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得、酸素透過度試験を行った。結果は第1表に示したとおりガスバリア性に優れたものであった。

【0035】〔実施例3〕塗工および乾燥をダイレクト・グラビアコーター(マルチコーターM-200; (株)平野テクシード製)ダイレクトグラビア塗工法:塗工速度1.7m/分、乾燥温度80℃、4回重ね塗り)を用いた以外は実施例1と同様にしてガスバリア性フィルムを得、酸素透過度試験を行った。結果は第1表に示したとおりガスバリア性に優れたものであった。

【0036】〔実施例4〕塗工および乾燥をダイレクト・グラビアコーター(マルチコーターM-200; (株)平野テクシード製)ダイレクトグラビア塗工法:塗工速度1.7m/分、乾燥温度80℃、4回重ね塗り)を用い、基材樹脂として二軸延伸ポリスチレン(OPS)フィルム(厚さ25μm、(株)旭化成製; TYPE(TH)CO,コロナ処理)を用いた以外は実施例1と同様にしてガスバ

リア性フィルムを得、酸素透過度試験を行った。結果は第1表に示したとおりガスバリア性に優れたものであった。

【0037】〔比較例1〕無機層状化合物分散液(A液)を用いず、ポリビニルアルコール(PVA210; (株)クラレ製、ケン化度;88.5%、重合度1000)をイオン交換水(0.7μS/cm以下)に1wt%となるように溶解させ、これを樹脂溶液(B液)とした以外は実施例1と同様にしてフィルムを得、酸素透過度試験を行った。結果は第1表に示したとおりガスバリア性に劣ったものであった。

【0038】〔比較例2〕無機層状化合物分散液(A液)を用いず、ヒドロキシエチルセルロース(HEC; (株)和光純薬工業製)をイオン交換水(0.7μS/cm以下)に2wt%となるように溶解させ、これを樹脂溶液(B液)とした以外は実施例1と同様にしてフィルムを得、酸素透過度試験を行った。結果は第1表に示したとおりガスバリア性の劣ったものであった。

【0039】〔比較例3〕A液として合成ヘクトライト(日本シリカ工業(株)製ラポナイトXLG; 粒径35nm、 a 値約1nm(回折ピークがブロード)、アスペクト比約35)をイオン交換水(0.7μS/cm以下)に2wt%となるように分散させたものとB液としてポリビニルアルコール(PVA210; (株)クラレ製、ケン化度;88.5%、重合度1000)をイオン交換水(0.7μS/cm以下)に1wt%となるように溶解させたものを用いた以外は実施例1と同様にしてフィルムを得、酸素透過度試験を行った。結果は第1表に示したとおりガスバリア性の劣ったものであった。

【0040】〔比較例4〕樹脂溶液(B液)を用いない以外は実施例1と同様にしてフィルムを作製したが、積層フィルムから合成マイカの粉末が剥離し、フィルム表面に傷が目立ち、製膜性に劣るものであった。

【0041】〔比較例5〕トリアセチルセルロース(TAC)フィルム(厚さ76μm; フジタック; 富士写真フィルム(株)製)においては、61%RHにおける酸素透過度は、第1表に示したとおりガスバリア性の著しく劣ったものであった。

【0042】〔比較例6〕二軸延伸ポリスチレン(OPS)フィルム(厚さ25μm、(株)旭化成製; TYPE(TH)CO,コロナ処理)においては、フィルムの31℃、61%RHにおける酸素透過度は、第1表に示したとおりガスバリア性の著しく劣ったものであった。

【0043】〔実施例5~17〕無機層状化合物、樹脂、基材、無機層状化合物と樹脂の比をそれぞれ第2表に示した構成で、製膜してなるフィルムの酸素透過度を測定した。製膜方法は、実施例1の方法で塗工液(A液、B液濃度は各2wt%)を作製し、グラビアコーター(テストコーターNCR3-230、CAG150、CR3; 康井精機(株)製; マイクログラビア塗工法、塗

工速度1~3m/分、乾燥温度60℃(入口側ヒーター)100℃(出口側ヒーター)により、基材に塗布、製膜した。結果は第2表のとおり優れたガスバリア性を示した。

【0044】〔比較例7~14〕無機層状化合物、樹脂、基材、無機層状化合物と樹脂の比をそれぞれ第2表*

*に示した構成で、実施例5~17と同様にして製膜してなるフィルムまたは基材単独の酸素透過度を測定した。結果は第2表のとおりガスバリア性の劣ったものであった。

【0045】

【表1】

第1表

	基材	組成物配合・構成				酸素透過度 (cc/m ² ・day・atm)			備考 (外層など)
		樹脂種類 B	無機層状 化合物の 種類 A	体積比 B/A	膜厚 (nm)	測定条件	測定値	厚み1μm 換算値	
実施例1	TAC76	PVA210	NATs	7/3	870	31℃,61%RH	0.092	0.08	
実施例2	TAC76	HEC	NATs	7/3	10000	31℃,61%RH	0.185	1.85	
実施例3	TAC76	PVA210	NATs	7/3	28.4	31℃,61%RH	5.94	0.16	
実施例4	OPS25	PVA210	NATs	7/3	24.3	31℃,61%RH	2.13	0.05	
比較例1	TAC76	PVA210	なし	10/0	2000	31℃,61%RH	240.6	481.2	
比較例2	TAC76	HEC	なし	10/0	10000	31℃,61%RH	1829	18290	
比較例3	TAC76	PVA210	34*41	7/3	3200	31℃,61%RH	4.72	15.1	
比較例4	TAC76	なし	NATs	0/10	---	31℃,61%RH	---	---	製膜性不可
比較例5	TAC76	なし	なし	---	---	31℃,61%RH	833.3	---	基材フィルム
比較例6	OPS25	なし	なし	---	---	31℃,61%RH	10284	---	基材フィルム

【0046】

【表2】

第2表

	基材	組成物配合・構成				透気透過度 (cc/m ² ·day-atm)		
		樹脂種類	無機層状化合物の種類	体積比	膜厚 (nm)	測定条件	測定値	厚み1μm換算値
実施例5	OPET25	PVA117H	クニト7F	9/1	348	31℃, 61%RH	0.17	0.06
実施例6	OPET25	PVA117H	クニト7F	8/2	554	31℃, 61%RH	0.05	0.027
実施例7	OPET25	PVA117H	クニト7F	7/3	587	31℃, 61%RH	<0.05	<0.028
実施例8	OPET25	PVA117H	クニト7F	5/5	594	31℃, 61%RH	0.05	0.028
実施例9	OPET25	PVA110	ヌメト7SA	7/3	440	23℃, 78%RH	2.88	1.26
実施例10	OPET25	PVA110	NaTs	7/3	120	23℃, 78%RH	0.92	0.11
実施例11	OPET12	PVA103	ヌメト7SA	8/2	375	31℃, 61%RH	1.32	0.485
実施例12	OPET12	PVA103	クニト7F	8/2	335	31℃, 61%RH	0.20	0.067
実施例13	OPET12	PVA124	クニト7F	8/2	525	31℃, 61%RH	0.24	0.13
実施例14	OMy15	PVA117H	クニト7F	7/3	789	31℃, 61%RH	<0.05	<0.038
実施例15	OPP20	PVA117H	クニト7F	8/2	188	31℃, 61%RH	0.33	0.06
実施例16	GPP20	PVA117H	クニト7F	8/2	506	31℃, 61%RH	0.06	0.03
実施例17	GPP20	PVA117H	クニト7F	8/2	506	24℃, 84.5%RH	0.16	0.08

[0047]

[表3]

第2表の2

基材	組成物配合・構成				酸素透過度 (cc/m ² ·day·atm)			備考 (外観など)
	樹脂種類 B	無機層状 化合物の 種類 A	体積比 B/A	膜厚 (nm)	測定条件	測定値	厚み1μm 換算値	
比較例7	OPET12	PVA103	58/42	382	31℃, 81%RH	4.48	9.62	
比較例8	OPET12	PVA124	なし	1104	31℃, 61%RH	2.12	2.34	
比較例9	OPET25	PVA110	なし	520	23℃, 78%RH	11.69	6.07	
比較例10	ONy15	PVA117H	なし	1450	31℃, 81%RH	2.74	3.97	
比較例11	OPET12	なし	なし	---	31℃, 81%RH	155.6	---	基材フィルム
比較例12	OPET25	なし	なし	---	31℃, 61%RH	74.7	---	基材フィルム
比較例13	ONy15	なし	なし	---	31℃, 81%RH	50.6	---	基材フィルム
比較例14	OPP20	なし	なし	---	20℃, 0%RH	1500	---	基材フィルム

【0048】基材

(1) TAC76: トリアセチルセルロース (商品名フジタッククリア: 富士写真フィルム製) 表面ケン化品、膜厚76μm。

(2) OPS25: 2軸延伸ポリスチレン (商品名スタイロフィルム (TH) CO: 旭化成 製) 片面コロナ処理品、膜厚25μm。

(3) OPET25: 2軸延伸ポリエチレンテレフタレート (商品名ルミラー: 東レ 製) 片面コロナ処理品、膜厚25μm。

(4) OPET12: 2軸延伸ポリエチレンテレフタレート (商品名ルミラー: 東レ 製) 片面コロナ処理品、

膜厚12μm。

(5) ONy15: 2軸延伸ナイロン (商品名エンブレムON: ユニチカ 製) 片面コロナ処理品、膜厚15μm。

(6) OPP20: 2軸延伸ポリプロピレン (商品名バイレンフィルム-OT: 東洋紡 製) 片面コロナ処理品、膜厚20μm。

【0049】樹脂

(1) PVA210: ポリビニルアルコール (商品名パール210: クラレ製) ケン化度88.5モル%、重合度1000。

(2) HEC: ヒドロキシエチルセルロース (和光純

製製)

(3) PVA117H: ポリビニルアルコール (商品名ポパール117H: クラレ製) ケン化度99.6モル%、重合度1700。

(4) PVA110: ポリビニルアルコール (商品名ポパール110: クラレ製) ケン化度98.5%、重合度1000。

(5) PVA103: ポリビニルアルコール (商品名ポパール103: クラレ製) ケン化度98.5%、重合度300。

(6) PVA124: ポリビニルアルコール (商品名ポパール124: クラレ製) ケン化度98.5%、重合度2400。

【0050】無機層状化合物

*

* (1) NaTs: 合成テトラシリックフッ化マイカ (商品名NaTs: トビー工業 製) 粒径977nm、a値0.9557nm、アスペクト比1043。

(2) ラボナイト: 合成ヘクトライト (商品名ラボナイト XLG: 日本シリカ工業 製) 粒径35nm、a値約1nm (回折ピークブロード)、アスペクト比約35。

(3) クニピアF: 高純度モンモリロナイト (商品名クニピアF: クニミネ工業製) 粒径560nm、a値1.2156nm、アスペクト比461。

(4) スメクトンSA: 合成サボナイト (商品名スメクトンSA: クニミネ工業製) 粒径108nm、a値約1nm (回折ピークブロード)、アスペクト比約108。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C08L 101/00

識別記号

庁内整理番号

7242-4J

F I

技術表示箇所

(72)発明者 黒田 俊也

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成13年2月13日(2001.2.13)

【公開番号】特開平6-93133
 【公開日】平成6年4月5日(1994.4.5)
 【年通号数】公開特許公報6-932
 【出願番号】特願平5-178066
 【国際特許分類第7版】

C08K 7/00 KCJ
 B32B 27/28 102
 C08K 3/00 KAA
 3/34 KAH
 C08L 29/04 LGM
 101/00

【FI】

C08K 7/00 KCJ
 B32B 27/28 102
 C08K 3/00 KAA
 3/34 KAH
 C08L 29/04 LGM
 101/00

【手続補正書】
 【提出日】平成12年2月1日(2000.2.1)
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【特許請求の範囲】

【請求項1】粒径が5 μ m以下、アスペクト比が50以上5000以下の無機層状化合物と樹脂を含むことを特徴とする樹脂組成物またはそれよりなるフィルム。

【請求項2】無機層状化合物が、溶媒に膨潤・へき開することを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物またはそれよりなるフィルム。

【請求項3】無機層状化合物が、膨潤性をもつ粘土鉱物であることを特徴とする請求項2記載の樹脂組成物またはそれよりなるフィルム。

【請求項4】無機層状化合物のアスペクト比が、200～3000であることを特徴とする請求項1、2または3に記載の樹脂組成物またはそれよりなるフィルム。

【請求項5】(無機層状化合物/樹脂)の体積比が(5/95)～(90/10)の範囲であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物またはそれよりなるフィルム。

【請求項6】樹脂が高水素結合性樹脂であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の樹脂組成物またはフィルム。

【請求項7】高水素結合性樹脂が、樹脂単位重量当りの水素結合性基またはイオン性基の重量百分率が30%以上50%以下であることを特徴とする請求項6に記載の樹脂組成物またはフィルム。

【請求項8】高水素結合性樹脂が、ポリビニルアルコールまたは多糖類であることを特徴とする請求項6に記載の樹脂組成物またはフィルム。

【請求項9】無機層状化合物が溶媒に膨潤・へき開した状態で、樹脂または樹脂溶液中に分散させ、その状態を保ちながら、溶媒を系から除去することにより得られる請求項2～10のいずれか1項に記載の樹脂組成物またはそれよりなるフィルムの製造方法。

【請求項10】請求項1～7のいずれか1項に記載のフィルムを少なくとも1層有する積層フィルムまたは積層体。

【請求項11】2軸延伸ポリプロピレン、2軸延伸ナイロン、2軸延伸ポリエチレンテレフタレートから選ばれる少なくとも1層と、請求項1～7のいずれか1項に記載のフィルムを少なくとも1層とを有する積層フィルムまたは積層体。

【請求項12】厚み1 μ m当りの31℃、61%RH下での酸素透過度が2cc/m²・day・atm以下であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂組成物またはフィルム。

【請求項13】厚み1 μ m当りの31℃、61%RH下での酸素透過度が0.2cc/m²・day・atm以下である

ことを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の 樹脂組成物またはフィルム。